ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Krystallographische Bemerkungen zum Atombau

Von

Hermann Tertsch

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1920)

Seitdem die Fortschritte der Röntgendurchleuchtung von Krystallen so überraschend tiefe Einblicke in den Feinbau der Materie gestatteten, ist man emsig bemüht, das Geheimnis der Struktur bis in seine letzten Ausläufer aufzuklären. Dabei zeigt sich immer deutlicher die dem Krystallographen schon lange bekannte, aber in den letzten Jahren etwas in Vergessenheit geratene Forderung als berechtigt, daß man bei der Konstruktion von Raumgittern scharf zwischen der Gittersymmetrie und der Bausteinsymmetrie unterscheiden müsse. Auch Bravais stützt sich schon auf diese Unterscheidung, da er ja die Unterabteilungen der Krystallsysteme mit seinen vollsymmetrischen 14 Raumgittertypen nicht zu deuten vermochte und darum die Mindersymmetrie in die Bausteine (»Molekel«) verlegte. Bei ihm ist schon ausgesprochen, daß z. B. ein Netz mit tesseralen Abmessungen trotzdem nicht tesserale Symmetrie aufweist, wenn die streng parallel gestellten »Molekel« sich nicht selbst der tesseralen Symmetrie fügen (»Grenzfälle«). Selbst Sohncke, der nur von »Punktsystemen« spricht, bei denen die Symmetrie des Punktes nicht ausgesprochen ist, schreibt diesen, je nach ihrer Lage, Symmetrieebenen zu, wenn man nicht überhaupt die Kugelsymmetrie annehmen will. Sohncke war auch darum gezwungen, polare Symmetrieklassen durch Ineinanderstellung zweier Gitter mit materiell verschiedenen Punkt-

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

massen zu deuten. Auf ihn geht also der Begriff des »Atomgitters« zurück, gegenüber dem Bravais'schen »Molekülgitter«. Schönflies (16)[1] arbeitete mit asymmetrischen, beziehungsweise mit zweierlei, zwar stofflich gleichartigen, aber zueinander symmetrischen Massenteilchen und gab die allgemeinste Form der für die festen Körper (Krystalle) maßgebenden Symmetrieverhältnisse. Gerade Schönflies hat oftmals auf die besondere Bedeutung der Unterscheidung von Gitter- und Bausteinsymmetrie hingewiesen (16).

In der Tat haben auch die Röntgenbefunde der Krystalldurchleuchtungen Resultate gezeitigt, welche gebieterisch die genaueste Rücksichtnahme auf die Bausteinsymmetrie fordern. Die ursprünglich meist verbreitete Ansicht schrieb den Bausteinen Kugelsymmetrie zu. Johnsen (9) versuchte durch Feststellung der im Gitter dem Atom (Baustein) zukommenden »Minimalsymmetrie« dieser Frage beizukommen, allerdings zu einer Zeit, wo die physikalischen Arbeiten über allgemeine Atomsymmetrie erst ihren Anfang nahmen.

Wenn auch sicherlich eine Annäherung an die Kugelsymmetrie bei den Atomen schon ziemlich sicher geworden ist, so darf diese höchste Symmetrie doch nicht schlechthin als gegeben angesehen werden, da gewisse Tatsachen dem entschieden widersprechen. Johnsen (9) wies schon darauf hin, daß die Symmetrieverschiedenheit von NaCl und KCl, die beide genau gleiche Gittersymmetrie besitzen, ohne Symmetrieverminderung im Baustein kaum erklärlich ist. Bei der Genauigkeit der bisherigen Messungen müßten Abweichungen der Massenpunkte von der hochsymmetrischen Lagerung schon sichtbar sein, die Gittersymmetrie ist also sicher nicht an der Mindersymmetrie schuld.[2]

[1] Vgl. das Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit.

[2] Dozent Dr. Thirring ist eben im Begriffe, eine Arbeit herauszugeben, in welcher die Möglichkeit, hochsymmetrische Gitter im Anschluß an Schönflies aus mindersymmetrischen Bausteinen aufzubauen, im Hinblick auf die bisherigen Röntgenbefunde an Krystallen eingehend erörtert wird. Es ist sehr dankenswert, daß ein Physiker dieses krystallographische Problem aufgegriffen hat, um auch von der Seite der Physik her daraus die nötigen Schlußfolgerungen zu ziehen [vgl. auch Voigt W. (19)].

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Hätten die Atome Kugelsymmetrie, so wäre auch nicht zu begreifen, weshalb sich unter den Elementen die verschiedensten Krystallsymmetrien mit Ausnahme der triklinen vorfinden. Für Atomkugeln müßten doch einfach die Gesetze der Kugelpackung gelten. Wenn auch zuzugeben ist, daß die überwiegende Mehrheit der Elemente die tesserale, also der Kugelsymmetrie zunächst stehende Symmetrie besitzt, würde doch der Schwefel allein schon mit seiner in jeder Modifikation absolut nicht tesseralen Form die allgemeine Annahme einer Kugelsymmetrie der Atome und der dadurch wahrscheinlichen Kugelpackung sehr unwahrscheinlich machen. Bei kugelsymmetrischen Atomen müßte man annehmen, daß sich die Atome nach den Raumachsen in ihrer Struktur und Kräfteverteilung ganz gleich verhalten; dann aber wäre ein niedrigsymmetrisches Gitter nur durch Annahme ganz geheimnisvoller, unkontrollierbarer Nebenkräfte erklärbar, wozu keine Berechtigung vorliegt.

Auch die Chemiker sind bei ihren Arbeiten von einer Art Isotropie der Elemente ausgegangen und Kossel (10) betont mehrfach, daß ein der Kugel nahestehender Atombau den chemischen Tatsachen am besten entspreche.

Dem stand ziemlich schroff das Bohr'sche Atommodell (3) gegenüber, welches eine Art planetarischen Systems darstellt, umgeben von gequantelten Elektronenringen mit gleichen Rotationsebenen. Dieses Modell enthält eine ausgezeichnete Rotationsebene (beziehungsweise -achse) und ist somit entschieden nicht tesseral. An eine ständige Verschiebung der Rotationsachse, so daß in endlichen kleinen Zeiten von den Elektronen die Fläche einer Kugel durchlaufen würde, ist wegen der ungeheuren Kompliziertheit einer derartigen Bewegung als unwahrscheinlich gar nicht zu denken. Daß auch höchst symmetrische Gitter damit aufgebaut werden könnten, ist schon nach den Schönflies'schen Darlegungen, die von Niggli (13) noch besonders in bezug auf die Röntgenstrukturen ausgearbeitet wurden, durchaus denkbar (vgl. Anmerkung p. 92); es fragt sich nur, ob sie auch immer die wahrscheinlichste ist. Das Bohr'sche Modell scheint aber nicht die endgültige und allgemeinste Lösung der Atomstruktur zu bedeuten.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Born und Landé (4) haben gezeigt, daß sich die Kompressibilität der Krystalle aus dem Gitter-, beziehungsweise Atombau berechnen läßt, wenn man nicht eine ebene Verteilung der Elektronen annimmt, sondern eine solche in den Ecken eines um den positiven Kern als Zentrum gelegten Würfels. Die Bahnebenen liegen hierbei in den Oktaederebenen, die Bahnzentren entsprechen den Oktaedernormalen und die Elektronen schwingen so, als würde der Würfel abwechselnd nach je einer der drei Raumachsen rhythmisch verlängert, beziehungsweise verkürzt. Es haben demnach auch die Physiker die einfachere Bohr'sche Anordnung der Elektronen zugunsten einer räumlich auf Kugelschalen erfolgten Verteilung geändert.[1]

Von den bisher angenommenen 92 Elementen sind 87 wirklich bekannt; es fehlen nur noch 3 Analoga zu *Mn* und ein positiv und ein negativ einwertiges Element der höchsten Atomgewichte. Unter den 87 bekannten Elementen wurden 51 auf ihre Krystallgestalt als Elemente untersucht, 8 hiervon mit negativem Resultat. Man kennt also von 43 (rund 50 %) die Krystallformen. 28 Elemente (d. i. etwa 30 % aller) haben mehr oder minder deutlich tesserale Formen, wobei aber Polymorphie in anderen Systemen nicht fehlt. Die übrigen 15, also ein Sechstel = 16 % aller, sind dagegen ausgesprochen nicht tesseral.

Sehr interessant ist nun eine Zusammenstellung der Elemente nach ihrer Stellung im System (Ordnungszahl) und nach den bekannten Krystallformen. Abgesehen von den empfindlichen Lücken in unserer Kenntnis der Formen ist doch eine sehr auffällige Gruppierung zu erkennen (Fig. 1).

1. Die tesseralen Formen zeigen eigentümliche Häufungsstellen, die mit den Zentralstellen der sogenannten »Perioden«

[1] Diese auf einem umfangreichen Tatsachenmaterial aufgebaute und mathematisch wohl fundierte Anschauung wurde übrigens schon im Jahre 1917 unabhängig von Born und Landé vom Verfasser, freilich nur in Form einer Anregung, vorgetragen, und zwar anläßlich eines durch Herrn Dozenten Dr. A. Reis damals in Wien am Universitätsinstitut für theoretische Physik zustande gebrachten Referier- und Diskussionskollegiums über physikalisch-chemisch-mineralogische Grenzfragen. Viele der im folgenden gegebenen Überlegungen wurden schon damals zum Ausdruck gebracht.

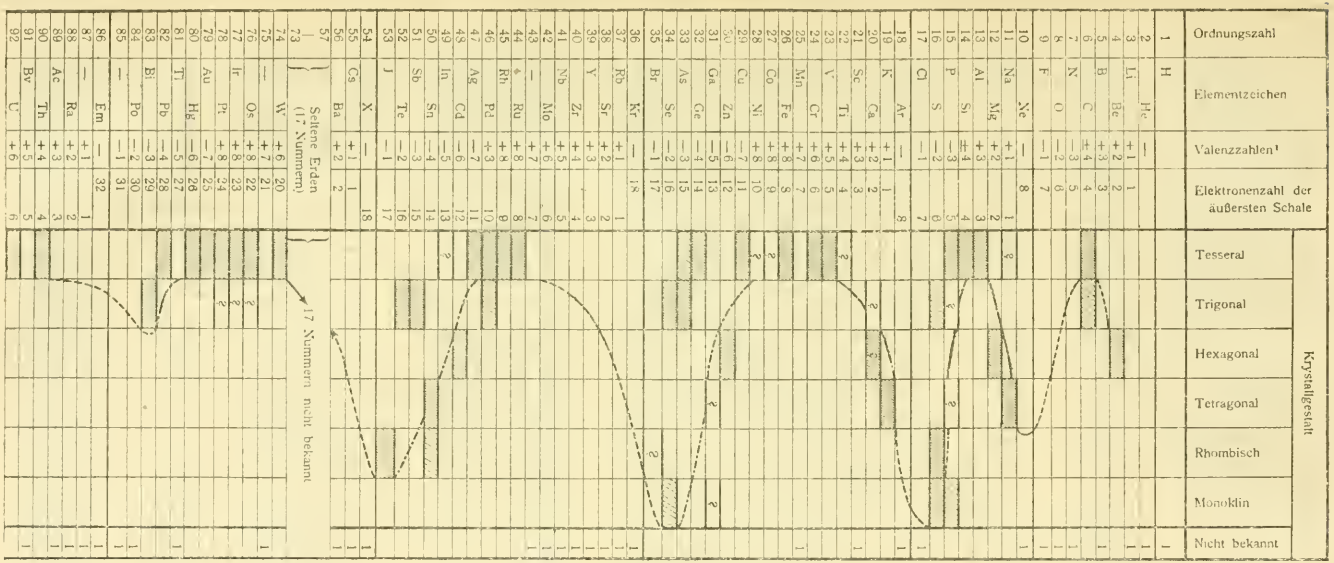

Fig. 1.

Die Elemente sind in der Reihenfolge der Ordnungszahlen des chemischen Systems aufgezählt.

¹ Die Valenzen sind nach der Arbeit von St. Meyer (16) angegeben.

$+x = x$ Elektronen können abgegeben werden,
$-y = y$ » » aufgenommen werden.

Dicht schraffiert = Krystallform der Hauptmodifikation,
Schütter » = » » Nebenmodifikation.
? = » nicht sichergestellt.

Die strichpunktierte, beziehungsweise bei mangelnder Kenntnis der Formen gestrichelte Linie zeigt den Zusammenhang zwischen Mindersymmetrie und Grenze der chemischen Perioden.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

der Elemente zusammenfallen. An den Übergangsstellen von einer »Periode« in die nächste fehlen dagegen die Elemente mit tesseralen Formen; diese besitzen die tesserale Symmetrie nicht einmal in Form instabiler oder metastabiler Modifikationen.

Die Minima der Atomsymmetrie finden sich immer knapp vor jenem Elemententypus, den die Chemiker als »Edelgas«-Typus bezeichnen.

2. Kein Element krystallisiert triklin, überall ist ein deutlich symmetrisches Verhalten.

3. Wenn neben den tesseralen Formen noch eine andere Symmetrie auftritt, ist dies immer die trigonale; nur Phosphor und Palladium haben daneben noch niedriger-symmetrische, allerdings auch zweifelhafte Modifikationen. Die Tatsache, daß die tesserale Symmetrie einen Spezialfall der trigonalen bildet und mit dieser deutlicher zusammenhängt als mit der tetragonalen, wird dadurch wieder augenscheinlich. Bei *Na* ist allerdings neben der tetragonalen Hauptmodifikation eine tesserale angegeben, doch ist diese zweite Form recht zweifelhaft[1] (8).

4. Der Grad der Mindersymmetrie wächst an den Periodengrenzen der zweiten und dritten Periode, um dann deutlich wieder abzunehmen; d. h. die schwereren Elemente zeigen ein der Kugelsymmetrie viel näherstehendes Verhalten als die leichteren.

5. Die Größe der in diesem Symmetriekurvenverlauf ersichtlichen »Perioden« und ihre Verteilung fallen genau mit den chemisch bekannten Perioden zusammen.[2] Die ersten beiden »kleinen« Perioden umfassen je 8 Elemente (*He—F*)

---

[1] Hier, wie oft im folgenden, sei bezüglich der krystallographischen Einzelheiten auf das Standardwerk P. Groth's: Chemische Krystallographie, 1. Bd., verwiesen (8).

[2] Die chemische Abgrenzung erfolgte nach Kossel (10) so, daß die Elemente, die sich durch »Abspaltung« von Elektronen auf einen vorhergehenden Edelgastypus zurückführen lassen, mit diesem zu einer »Periode« vereinigt werden.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

und *Ne*—*Cl*), die dritte und vierte Periode (»große«) enthalten je 18 Elemente (*Ar*—*Br* und *Kr*—*J*); die fünfte Periode (die der seltenen Erden) weist 32 Elemente auf (*X*—N 85) und dann bleiben noch die schwersten Elemente mit ihrer deutlichen Radioaktivität (bis *U*) zurück.

Nach Bohr (3) und Kossel (10) hätte man sich zu denken, daß sich die Elektronen in gequantelten Bahnen um den positiven Kern bewegen, wobei jedes Edelgas ein völlig indifferentes, also mit einer undurchdringlichen und unzerstörbaren Elektronenschale umgebenes Gebilde darstellt. Dann müßten ebensoviele Ringe, beziehungsweise Schalen vorhanden sein als Edelgastypen. So würde *B* oder *N* durch Abgabe von Elektronen aus einem noch nicht völlig mit Elektronen belasteten Ringe in den *He*-Zustand zurückkehren oder *O* durch Aufnahme zweier fremder Elektronen einen zweiten vollen Ring ansetzen und damit den Bau des *Ne* erreichen.

So überaus fruchtbar diese Vorstellung hinsichtlich der chemischen Verbindungen und des Verständnisses der Haupt- und Nebenvalenzen ist, haben doch gerade die Chemiker immer wieder betont, daß das Valenzverhalten isotrop erscheint, also mit dem Wirtelbau des Bohr'schen Modells nicht recht stimmt. Ebensowenig gibt das Bohr'sche Modell über die sonderbaren Zahlenverhältnisse der einzelnen Perioden Aufschluß. Warum ist gerade mit 8 Elektronen ein Ring geschlossen? Die Zahl 6 wäre geometrisch verständlicher. Warum haben auch nur die kleinen Perioden diese Zahl, die folgenden aber steigende Größen, die mit 8 in keiner einfachen Beziehung stehen?

Born und Landé (4) haben aus der Kompressibilität nachgewiesen, daß das Potential der abstoßenden Kräfte im wesentlichen mit r^{-9} geht, was mit Elektronenringen gleicher Bahnebene unvereinbar wäre. Zur Erklärung hierfür ist unbedingt die Annahme einer so hohen Symmetrie wie die des Würfels nötig. Nach Kossel (10) »nähern sich auch die Trennungsarbeiten der Ionen und was damit zusammenhängt um so mehr den Verhältnissen einer starren, undurchdringlichen Atomoberfläche, je höher der Exponent des Abstoßungsgesetzes ist. Diese letztere Idealisierung (undurchdringliche

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Kugelschalen) hatte sich bei der Betrachtung der Trennungsarbeiten als sehr brauchbar erwiesen«.[1]

Geht man von dem axialen Atombau zum isotropen über, so heißt das, vom Ring zur Kugelschale vorschreiten. Die Elektronen gehören also innerhalb einer Periode mit ihren Bahnen jeweils ein und derselben Kugelschale an.

Man denke sich den positiven Atomkern mit den 2 *He*-Elektronen als räumliche Masse im Atommittelpunkt und suche nun die Niveaufläche möglichster Annäherung der Elektronen, beziehungsweise Elektronenbahnen an den Kern. Zwischen Elektronen und Kern muß sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand bezüglich der Raumverteilung einstellen, der von der Anziehung der Elektronen durch den Kern einerseits und von der Abstoßung der einander genäherten Elektronen anderseits abhängig sein muß. Denkt man sich in ganz roher Versinnlichung die Abstoßungssphäre je eines Elektrons kugelig, so handelt es sich einfach um die Frage der kompaktesten Kugelpackung jeweils auf der Oberfläche einer den Kern einhüllenden Kugelschale. Da ergibt sich von selbst als einfachste und kompakteste Anlagerungsform um einen Kern die oktaedrische Verteilung der Elektronen und in der Tat enthält auch die erste Periode acht Elemente.

Da bei weiterem Abrücken vom Kern die Anziehungskräfte abnehmen und damit die Abstoßungswirkung steigt, müßte man sich die Abstoßungsbereiche der Elektronen der nächsten Schale etwas größer denken. Auch dann ist noch immer die kompakteste Verteilung mit 8 Elektronen in der Schale zu erreichen, obwohl diese zweite Kugelschale schon deutlich lockerer besetzt ist.

Aber schon bei der dritten »Schale« müßte, immer das gleiche rohe Bild vor Augen, eine andere Gruppierung von Elektronen zu einer kompakteren Besetzung der Oberfläche mit Elektronenbereichen führen. Man beachte, daß die Elek-

[1] Auch in mineralogischen Kreisen ist die Vorstellung von räumlich, nicht flächig angeordneten Elektronenschalen weit verbreitet. So sagt Rinne (14) in einer Anmerkung: »Voraussichtlich wird die Elektronenschar von Atomen, die krystallstrukturell eingebaut sind, sich nicht ringförmig, sondern nach den Gesetzen der Krystallsymmetrie verteilen«.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

tronenbahnen in den Richtungen der Würfel- und Rhombendodekaedernormalen dem Kern nunmehr viel stärker genähert werden können als bei Festhaltung ihrer alten Verteilung an den Würfelecken. Es bleiben, bildlich gesprochen, ungenützte »Lücken« zwischen den Elektronenbereichen der zweiten Schale, die nun nach dem Problem der kompaktesten Kugelpackung ausgenutzt werden. Es ist nun gewiß merkwürdig, daß die damit zu gewinnende, dem Kern tunlichst genäherte Schale gerade 18 (6 = Würfel + 12 = Rhombendodekaeder) tesseral verteilte Zentren der Elektronenbahnen aufweist, jene Zahl, die der ersten »großen Periode« zukommt. Die zweite große Periode steht zur ersten im gleichen Verhältnis wie die zweite kleine Periode zur ersten.

Bei den Elementen der fünften Periode (fünfte Kugelschale) sind wiederum die vorbezeichneten Stellen nicht mehr jene der kompaktesten und dem Kerne am meisten genäherten Anordnung, sondern es ist ein neuer, günstigerer Gleichgewichtszustand möglich unter Ausnutzung der »Lücken«, die zwischen den Elektronenbereichen der vierten Periode bleiben. Diese neue Elektronenverteilung entspräche krystallographisch den Richtungen der Oktaedernormalen [8] in Kombination mit den Normalenrichtungen eines Tetrakishexaeders [24], d. h. einem 32-Punkter. Auch hier ist die Übereinstimmung der so erschlossenen Zahl mit der Größe der »Perioden der seltenen Erden« ganz verblüffend (Fig. 2).

Für die letzten Elemente ist eine Einordnung der äußersten Elektronen in den Richtungen der Würfelnormalen (»Lücken« der fünften Periode) das Nächstliegende. Gleichzeitig ist aber die Entfernung vom Kern schon so bedeutend, daß ein Abbröckeln dieser äußersten Elektronen leicht verständlich wird.[1]

---

[1] Durch Herrn Prof. Stef. Meyer wird der Verfasser aufmerksam gemacht, daß gleichwohl dadurch noch kein Zusammenhang mit der Radioaktivität gegeben ist, da die α- und β-Strahlungen aus dem positiven Atomkern stammen. Immerhin sei die Tatsache festgestellt, daß die mit der lockersten Elektronenhülle begabten Elemente gleichzeitig auch jenen in der Radioaktivität erkennbaren Zerfall des Atomkernes aufweisen.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Bei aller gebotenen Vorsicht in der Handhabung der eben skizzierten Versinnlichung der einzelnen Elektronenschalen ist doch die zahlenmäßige Festlegung der Perioden auf diesem Wege so merkwürdig, daß wohl behauptet werden darf, die Anordnung von Elektronen in konzentrischen Kugelschalen als Niveauflächen komme zum mindesten den Tatsachen sehr weit entgegen. Die Anordnung der ersten und zweiten Periode wurde schon von Born und Landé (4) rechnerisch bestätigt. Es wäre von Interesse, ob sich auch

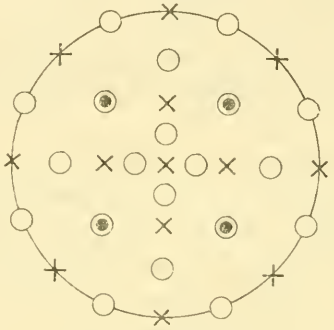

Fig. 2.

Die Zentren der Elektronenbahnen einzelner Schalen in stereographischer Projektion.

• Bahnzentren der ersten und zweiten Schale,
× » » dritten » vierten »
○ » » fünften »

die folgenden Perioden mit dem oben angedeuteten Aufbau deuten lassen.

Kossel (10) hat gezeigt, wie ungemein fruchtbringend die Vorstellung der Elektronenschalen und ihrer Ergänzung zum Aufbau der Edelgastypen bei der Erklärung und Berechnung von valenzchemischen Problemen verwendet werden können. Die Untersuchungen von Debye und Scherrer (7) ergaben auch, daß tatsächlich im Krystallbau des Sylvins oder des (LiF) K und Cl z. B. nicht als neutrale Elemente, sondern als Ionen zu bewerten sind. K mit 19 Elektronen verhält sich so, als hätte es deren nur 18 und erweist sich einfach positiv geladen, Cl mit 17 Elektronen im neutralen Atom ist dagegen durch Aufnahme eines Elektrons

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

einfach negativ geladen. Die Ionenbildung ist also im wesentlichen ein Versuch, den Edelgastypus wieder herzustellen, sei es nun durch Abtrennung einer erst begonnenen neuen Elektronenschale oder durch Auffüllung auf eine dem nächst höheren Edelgas nahezu gleich gebaute Elektronenmasse. Bei den großen Perioden schaltet sich allerdings ungefähr in der Mitte der Periode ein Nebentypus ein, welcher aber in der Konfiguration der Elektronenschale bedeutend weniger stabil ist als der Edelgastypus.

In »heteropolaren« Verbindungen, wie Abegg (1) den Aufbau der Materie aus Atomen verschiedener Stoffe nennt, ist die Ergänzung der einzelnen Elemente zum Edelgastypus, die Ionisierung, und die damit erzielte Bindung bei isotropem Verhalten der Elemente sehr leicht verständlich. Es ist aber klar, daß als Ionen die Elemente nicht die ursprüngliche Atomsymmetrie besitzen. Die Ionen scheinen vielfach eine hochtesserale Symmetrie zu haben, wodurch die früher erwähnte Isotropie der Elemente im Gitter verwirklicht erscheint. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß wirtelige Atome die Verschiedenheit der *NaCl*- und *KCl*-Symmetrie durch entsprechende Anordnung der Atomwirtelachsen ganz gut erklären ließen [Schönflies (16) und Niggli (13)], was aber bei der Kossel'schen Auffassung der Atombindungen, bei der Ansicht von Kugelschalen der Elektronen, wieder verlorengeht.[1]

Ist also hier noch eine gewisse Unsicherheit in der Deutung der Ionensymmetrie vorhanden, so entfällt diese Schwierigkeit bei Betrachtung der krystallisierten Elemente. Hier ist keinerlei Aufladen von Elektronen zu erwarten, jedes

[1] Oder wäre es denkbar, daß durch das Lostrennen der Elektronen im positiven und Anlagern derselben im negativen Ion eine lineare Beziehung zwischen beiden Elementen hergestellt wird, die dann, ähnlich wie die Wirtelachsen, als ausgezeichnete Richtungen entsprechend den Baugruppen im Gitter geordnet eingefügt sind?

Man beachte, daß in den äußersten Atomschichten eines Krystallgitters keine vollkommene Absättigung der +- und —-Ionen mehr eintreten kann. Sollten neben den Erscheinungen der Oberflächenspannung auch noch die seltsame Abhängigkeit der Zerreißungsfestigkeit von der Oberfläche und ähnliche Rätsel damit zusammenhängen?

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Atom hat die ihm zukommende Elektronenzahl; es ist nur deren eventuellem Zusammenhang mit dem Krystallbau der Elemente nachzuspüren. Da der positiv elektrische Kern und die negativ elektrische Elektronenhülle nicht nur im einzelnen Atom aufeinanderwirken, sondern ihre elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte in den umgebenden Raum ausstrahlen, müssen auch die »homöopolaren« Verbindungen, wie Abegg (1) den Massenverband durchaus gleicher Atome nennt, die Elemente, zu kompakten Krystallgittern führen. In den Gitterdistanzen muß dann das Wechselspiel zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften zum entsprechenden Ausdruck kommen. Man kommt damit zu der Annahme, daß dieselben Kräfte und deren räumliche Verteilung, die den Atomfeinbau beherrschen, auch für die Konfiguration des gesamten Gitters maßgebend sein müssen, d. h. daß Baustein- und Gittersymmetrie von den gleichen Kräften beherrscht werden.

Wenn sich die Elektronen in kugeligen Niveauflächen vom Edelgastypus ordnen, muß den einzelnen Elementen, die nicht selbst Edelgase sind, eine Symmetrie zukommen, die einerseits durch die Anordnung der Elektronenbahnen in der äußersten Schale (die inneren Schalen haben ja alle tesserale Symmetrie) und andrerseits durch die gleichzeitige Einwirkung aller inneren Elektronenschalen bedingt ist. So ist z. B. in den höheren Perioden kaum eine andere Krystallisation als die tesserale, allenfalls noch die trigonale bekannt und auch zu erwarten. Atombaue, die schon 50 bis 60 und noch mehr Elektronen in tesseraler Anordnung besitzen, werden durch die Hinzufügung einiger weniger, neuer Elektronen in ihrer isotropen (tesseralen) Fernwirkung kaum wesentlich gestört werden.

Es liegen demnach folgende Fragen vor:

1. Wie sind bei gegebener Zahl der zu der gleichen (äußersten) »Schale« gehörigen Elektronen deren Bahnen auf der Kugelfläche zu verteilen und welche Symmetrie ergibt sich hierbei für den Atombau selbst?

2. In welchen Fällen zeigt sich zwischen der auf diese Weise hypothetisch gewonnenen Elektronenverteilung (Atom-

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

symmetrie) und der beobachteten Krystallform (Gittersymmetrie) Übereinstimmung?

Es mögen darum in den folgenden Zeilen die nach obigen Gesichtspunkten für die einzelnen Elemente denkbaren Elektronenverteilungen kurz skizziert werden, wobei die Fälle, bei denen noch Unklarheiten und offene Widersprüche zu verzeichnen sind, durch Kleindruck ausgesondert werden.

Hinsichtlich der erstaufgeworfenen Frage wäre noch eine allgemeine Überlegung vorauszuschicken. Die im allgemeinen kreisförmigen Elektronenbahnen könnten als Groß- oder als Kleinkreise auf der Kugel ausgebildet sein. Bei einer Elektronenzahl, die größer als 1 ist, muß hierauf unbedingt geachtet werden. Nun sind sicherlich z. B. 3 oder 9 Elektronenbahnen als Großkreise leicht tesseral zu verteilen, da sie ja den 3 Haupt-, beziehungsweise 9 Gesamtsymmetrieebenen des tesseralen Systems entsprechen. Beachtet man aber die zahlreichen gegenseitigen Durchdringungen der auf der gleichen Kugelfläche eingezeichneten Großkreise und versucht man es, sich hierbei von der tatsächlichen Elektronenbewegung ein Bild zu machen, so scheint die Bewegung längs dieser sich vielmals durchkreuzenden Bahnen doch nicht so einfach und ohne gegenseitige Störung und darum auch nicht so wahrscheinlich, als es zunächst zu erwarten wäre.

Gelingt es hingegen, die Elektronenbahnen in der Form gleich großer Kleinkreise mit vermutlich zentralsymmetrischer Anordnung der schwingenden Elektronen symmetrisch auf der Kugelfläche zu verteilen, so fällt die gegenseitig störende Beeinflussung der Bewegungen durch die Bahnkreuzungen weg. Tatsächlich ist die von Born und Landé (4) angenommene Bahnverteilung auf Kleinkreisen parallel den Oktaederflächen aufgebaut.

Bezüglich der Beurteilung der aus der Bahnverteilung resultierenden Symmetrie des Atoms lassen sich natürlich die für ruhende Körper, beziehungsweise Gitter ausgebildeten Symmetriebegriffe nicht ohne weiteres übertragen, da in einem willkürlich herausgerissenen Zeitpunkte der Bewegung die momentane Symmetrie scheinbar sehr weit von der wahren Symmetrie abweicht, wie dies gerade an dem nach den

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

drei Raumachsen rhythmisch schwingendem Elektronenwürfel Born's (4) zutage tritt (vgl. p. 94).

Die mathematische Behandlung der Elektronenbewegung pflegt bei der außerordentlich großen Geschwindigkeit der Rotation meist so zu erfolgen, als wäre die Masse gleichmäßig über die ganze Bahn verteilt. Es gilt also die ganze Bahn gleichsam als einheitliche Fläche und die Symmetrie wird in erster Linie von der Verteilung dieser Bahnebenen abhängen. Sie wird aber auch von der durch die Phasendifferenz der Elektronen bedingten Bahnform beeinflußt. Nimmt man z. B. an, die Elektronen zweier benachbarter Bahnen hätten eine derartige Phasendifferenz, daß sie bei ihrer Bewegung gerade in dem Punkte zusammentreffen (sich stark nähern), in dem sich auch die Bahnen berühren oder berühren sollten, so muß die gegenseitige Abstoßung eine Formänderung der ursprünglichen Kreisbahn zur Folge haben. Diese Abänderung der Kreisform läuft natürlich mit einer Herabminderung der Gesamtsymmetrie parallel. Möglicherweise ist durch derartige Überlegungen die Polymorphie einzelner Elemente deutbar.

Das erste Edelgas, das Helium, dient für alle folgenden Elemente als isotroper Kern.

Vom *Li* ist keine Krystallisation bekannt, wohl aber in der nächsten Schale vom *Na* und in der zweitnächsten vom *K*. In keinem Falle ist die Krystallsymmetrie genau bekannt, immerhin ist sie bei *K* ziemlich sicher tetragonal, bei *Na* tetragonal oder tesseral [Groth (8)]. Bei *Na* und *K* ist jeweils ein einzelnes Elektron in der äußersten Schale. Es ist wohl zu erwarten, daß dessen Bahn so verläuft, daß keine andere, innere Elektronenbahn dadurch gestört werde. Sind nun für *Na* und *K* die letzten inneren Schalen (*Ne* und *Ar*) mit 8 Elektronen besetzt, die um die Oktaedernormalen kreisen, so wäre als die am wenigsten störende Bahn des neuen Elektrons ein Großkreis parallel einer Würfelfläche anzunehmen. Dadurch erhält das Atom eine ausgezeichnete vierzählige Achse (D^4), was in der Tat dem tetragonalen System entspräche.[1] Für *Rb* und *Cs* fehlen leider Krystallisationsangaben.

[1] Die Krystallsymmetrie ist bei *K* deutlicher ausgesprochen als bei *Na*.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Das *Be* hat zwei Elektronen in der äußersten Schale und ebenso *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*. Leider sind nur *Be* und *Mg* deutlich als hexagonal krystallisierend bekannt. Bei *Ca* beschreibt Moissan (12) hexagonale Täfelchen und auch Rhomboeder, es kann also auch das trigonale System vorliegen. Sucht man auf der Kugelschale für 2 Elektronen die wahrscheinlichsten Bahnen, so wird man am einfachsten 2 parallele Kleinkreisbahnen mit zentrisch symmetrischer Elektronenverteilung annehmen, die etwa um eine der Oktaedernormalen der inneren Elektronenschale rotieren und diese stark hervorheben, ohne die innere Schale zu stören.

Damit ist sicher eine Wirtelachse gegeben, die bei der ersten Elektronenschale (*Be*) mangels einer darunterliegenden ausgesprochenen dreizähligen Oktaedernormalen noch keinen trigonalen Charakter haben muß. Hat man bloß die Aufgabe, Kreisscheiben (doppelte, parallele Kreisbahnen) möglichst dicht zu scharen, so ergibt sich eine Bienenwabenstruktur, also eine Anordnung in hexagonalen Säulen, was auch für *Be* und *Mg* zutrifft. Für *Ca*, bei dem die inneren tesseralen Schalen mit ihren deutlichen D^3 schon schärfer Einfluß nehmen, muß die trigonale Bedeutung der Wirtelachse deutlicher zutage treten. Auch hier fehlen von den höheren Perioden die Vergleiche (*Sr*, *Ba*, *Ra*).

Die gleichmäßige Verteilung von drei Elektronenbahnen auf der Kugelfläche macht Schwierigkeiten. In parallelen Kreisen dürften sie kaum laufen, da hier das äquatoriale Elektron anders zu bewerten wäre als die beiden anderen. Bei zueinander geneigten Bahnebenen wäre einerseits an Kleinkreisbahnen mit 120° gegenseitiger Neigung (auf den 3 Seiten eines trigonalen Prismas) zu denken oder, weniger wahrscheinlich, an Großkreise, die sich in gleicher Neigung um eine D^3 scharen, etwa entsprechend der Lage von Rhomboederflächen, aber mit zentralen Bahnebenen. Die Lage der 3 tesseralen Hauptsymmetrieebenen bietet einen Spezialfall. Bemerkenswert ist, daß von allen hierher zu zählenden Elementen (*B*, *Al*, *Sc*, *Y*...) nur das *Al* und dieses als tesseral, nicht trigonal krystallisierend bekannt ist (2, 15).

Vier Elektronenbahnen werden sich wohl am besten nach den 4 Flächen des Tetraeders ordnen lassen, was eine ausgesprochen tesserale Symmetrie ergibt, es müßte denn sein, daß alle Elektronentetraeder sozusagen auf eine Fläche auf-

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

gestellt werden, was zu einer trigonalen Anordnung führt. Tatsächlich haben sämtliche, mit 4 Elektronen in der äußersten Schale ausgestatteten Elemente, deren Krystallgestalt man kennt, tesserale Symmetrie (*C*, *Si*, *Ti*, *Th*). Der *C* besitzt außerdem noch eine trigonale Modifikation (erste Periode!).

Die Fünfer-Schale stellt der Eingliederung in eine Krystallsymmetrie fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Die an sich nicht wahrscheinliche Verwendung von Großkreisbahnen ergäbe im einfachsten Falle die Anordnung nach den 5 Symmetrieebenen des tetragonalen Systems, welches aber bei keinem Element mit Fünfer-Schale auftritt.[1]

Wählt man Kleinkreisbahnen, so kann man diese nach den Mantel- und Basisflächen eines trigonalen Prismas anordnen, was im besten Falle (geeignete Phasendifferenz der rotierenden Elektronen) zur trigonalen Symmetrie führt, keinesfalls aber zu der für *P* und für *V* angegebenen tesseralen Symmetrie.

Nimmt man für die Fünfer-Schale dagegen eine einfache Wirtelachse an, dann könnte unter Zuhilfenahme der Ableitungen von Schönflies (16) und Niggli (13) das tesserale Gitter dadurch aufgebaut werden, daß die Wirtelachsen in den 4 Raumlagen der D^3 gesetzmäßig verwendet werden.[2] Jedenfalls ist aber dabei nicht einzusehen, warum die tesserale Modifikation dann gerade die Hauptbedeutung besitzt.

Interessant ist die Verteilungsmöglichkeit für sechs Elektronenbahnen (*O*, *S*, *Cr*, *Mo*, *Nd*, *U*). Für *O*, *Mo* und *Nd* ist keine Krystallisation bekannt. *Cr* und *U* besitzen tesserale Formen, *S* ist das bekannteste Beispiel der nichttesseralen Polymorphie. Am nächstliegenden ist die Annahme der Elektronenbahnen in den Ebenen eines Würfels. Bei *Cr* und *U* verteilen sich die 6 Elektronen nach unserer Vorstellung von dem Zusammenhange der Kugelschalen, beziehungsweise der chemischen Perioden untereinander so um die Würfelnormalen (»Lücken« der inneren Schale), daß hier 2 Schalen in gleicher Weise in streng tesseraler Symmetrie zusammenwirken, was auch im Krystallbau zum Ausdruck kommt.

---

[1] Die Angaben über eine tetragonale *P*-Modifikation sind mehr als fraglich [Groth (8)]. Dagegen ist eine monokline Modifikation, die sich durch entsprechende Phasendifferenz der Elektronen aus obiger Anordnung ableiten ließe, bekannt [Stock (17)].

[2] Die tesserale Symmetrie ist allerdings die einzige, die pseudopentagonale Achsen besitzt. Vgl. die Nachahmung der geometrisch regulären Körper: Pentagondodekaeder und Ikosaeder im tesseralen System.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Anders bei *S*, bei dem die Wirkung der Achter-Schale der vorhergehenden Periode noch schwach ist. Hier ist keine tesserale Modifikation bekannt.

Es ist leicht, die Phasendifferenz der schwingenden Elektronen so zu wählen, daß sie in ihrer Bewegung den Anforderungen einer dreizähligen Raumachse (D^3) des von den 6 Bahnebenen gebildeten Würfels (beziehungsweise Quaders) genügen. Das entspricht dem trigonalen System und tatsächlich ist auch eine, allerdings instabile, trigonale *S*-Modifikation bekannt.

Ebenso leicht kann man die Phasendifferenz der Elektronen so wählen, daß bei gegenseitiger Annäherung der Elektronen zweier benachbarter Bahnen ein drittes Elektron genau in die zwischen den ersten verlaufende Symmetrieebene eintritt und die Bahnebenen ihre Form entsprechend ändern, was zur monoklinen Symmetrie führt, für die der *S* sogar mehrere Modifikationen aufweist.

Für die stabile rhombische Form läßt sich dagegen derzeit keine so einfache, leicht verständliche Anordnung angeben, wie überhaupt die Frage der Bahnformen bei verschieden gewählter Phasendifferenz der schwingenden Elektronen und die daraus entspringenden Folgerungen noch völlig ungeklärt sind.

Die systematische, röntgenologische Untersuchung der *S*-Modifikationen wäre eine der dringendsten und nächstliegenden Aufgaben.

Sieben Elektronen finden sich in der äußersten Schale bei *F*, *Cl*, *Mn*. N 43, N 61. In keinem Falle ist eine Krystallisation bekannt. Es scheint, als wäre gerade die Zahl 7 ganz besonders ungünstig für eine krystallsymmetrische Anordnung. Zum mindesten lassen sich keine wahrscheinlichen Bahnanordnungen angeben.

Mit acht Elektronen erreicht man in den beiden kleinen Perioden den in sich geschlossenen Edelgastypus (*Ne*, *Ar*); anders aber bei den folgenden Perioden (*Fe*, *Ru*, *Sm*). Selbstverständlich ordnen sich auch hier die Elektronenbahnen nach den Oktaederflächen und liefern eine ausgesprochen tesserale Symmetrie, was auch bei *Fe* und *Ru* zutrifft.

Nach unseren früheren Bemerkungen (p. 98 ff.) sind aber für die großen Perioden die Oktaedernormalen nicht mehr die günstigsten Bahnzentren bei diesen schon relativ großen Elektronenschalen. Wahrscheinlicher und stabiler wäre die Kombination: Würfel + Rhombendodekaeder, also 18 Elektronen. Diese geringe Stabilität der für die kleinen Perioden sonst bevorzugten Achter-Schale bringt es mit sich, daß auch diese Elemente chemisch deutlich aktiv wirken. Stellt man sich in grober bildlicher Art vor, daß die neuen Elektronen sich

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

vor allem über den »Hauptlücken« (Würfelnormalen!) der inneren Schale anordnen, so ergibt sich ein Überfluß von 2 Elektronen, die leicht abgebbar wären, d. h. diese Elemente müssen sich so verhalten, als wären sie zweiwertig positiv und müssen demnach zu negativ zweiwertigen Elementen, wie z. B. *O*, eine große Affinität zeigen. All dieses trifft für *Fe* tatsächlich zu, wodurch die Ansicht über die Elektronenverteilung der höheren Perioden eine wesentliche Stütze erfährt.

Weniger verständlich liegen die Verhältnisse bei den dem *Fe* (und *Ru*) so nahestehenden Elementen *Co* (und *Rh*) mit 9, beziehungsweise *Ni* (und *Pd*) mit 10 Elektronen in der äußersten Schale.

Die Neuner-Schale wäre leicht streng tesseral aufzubauen, wenn die Verwendung von Großkreisen mehr Wahrscheinlichkeit in sich schlöße (vgl. p. 103). Mit Kleinkreisen allein oder mit Klein- und Großkreisen gemeinsam läßt sich aber ebensowenig eine plausible tesserale Bahnverteilung angeben. Dazu kommt noch, daß es nicht gelingen will, die unverkennbare chemische Ähnlichkeit zwischen *Fe*, *Co* und *Ni* durch den Atombau verständlich zu machen.

Die Verteilung von zehn Elektronen ist wieder interessant. Neben den 6 »Lücken« in den Würfelnormalen sind noch kleinere Lücken in den Rhombendodekaedernormalen. Legt man nun durch je 3 einer Würfelecke benachbarte 110-Vertiefungen der inneren Schale eine Elektronenbahn, so erhält man die gewünschte Zahl 10 (6 Würfel- und 4 Tetraederbahnen). Diese Verteilung dürfte in der Stabilität der Oktaederverteilung von 8 Elektronen in den großen Perioden gleichkommen, weshalb ganz leicht ein Abspalten von 2 Elektronen $(10 - 2 = 8)$ möglich ist, was einem positiv zweiwertigen Element entspricht (*Ni*, siehe auch *Pd*).

Elf Elektronen besitzen die chemisch einwertigen Elemente *Cu* und *Ag*, was darauf hinzudeuten scheint, daß die relativ stabile 10-Gruppe (6 + 4 s. o.) in der Elektronenanordnung eine Rolle spielt. Gruppiert man aber (6 + 4) + 1, so ist eine tesserale Atomsymmetrie nicht mehr denkbar, sondern nur eine Wirtelsymmetrie. Merkwürdigerweise führt die Elektronenanordnung bei *Au* (vgl. p. 109) zu der gleichen Wirtelsymmetrie, wie ja auch das chemische Verhalten viele Ähnlichkeiten mit *Cu* und *Ag* aufweist.

Gleichwohl ist die tesserale Krystallgestalt für alle diese Elemente die einzig bekannte und ließe sich nur mit den Schönflies'schen Baugruppen aus den Wirtelatomen aufbauen (vgl. p. 106).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Die Gruppierung 8 + 3 (Oktaeder + Hauptsymmetrieebenen) ist trotz ihrer tesseralen Symmetrie physikalisch und auch wegen des Mangels einer Beziehung zu *Au* weniger wahrscheinlich.

Die Zwölfer-Schale (*Zn*, *Cd*, *Dy*) würde zunächst auf eine Ausnutzung der Rhombendodekaederlücken hinzudeuten scheinen, doch blieben dabei die viel wirkungsvolleren Würfelnormalen ganz unberührt, was augenscheinlich zu keinem stabilen Gleichgewichtszustand führt. Geht man aber von den Würfelnormalen aus, dann lassen sich damit nur noch 6 Oktaedernormale kombinieren, wogegen 2 diametral gelegene unbesetzt bleiben. Versucht man auf der Kugelschale eine dementsprechende Bahnverteilung, so erhält man 2 Sechserringe, die sich um eine tesserale Körperdiagonale scharen, wodurch der hexagonale Typus wahrscheinlich wird, wie dies tatsächlich bei *Zn* und *Cd* zutrifft.

Mit dreizehn Elektronen wäre die Gruppierung 12 + 1 (Rhombendodekaeder + 1 Würfelfläche) oder 8 + 5 (Oktaeder + 5 Würfelflächen) möglich, wodurch man in beiden Fällen zu tetragonaler Symmetrie kommt, die auch bei *Ga* angegeben wird.

Die, allerdings fragliche, tesserale Vollform des *In* ist dagegen auf diesem Wege nicht zu deuten, will man nicht den schon mehrfach vorgeschlagenen Ausweg des Aufbaues eines tesseralen Gitters aus Wirtelatomen beschreiten.

Die vierzehn Elektronenbahnen bei *Ge*, *Sn* und *Er* lassen sich leicht tesseral in der Kombination 8 + 6 (Oktaeder + Würfel) verteilen, wie dies wohl für *Ge* zutrifft.

Bei *Sn* ist allerdings keine tesserale Modifikation angegeben, wenn nicht das unter 20° stabile »graue Zinn« dazugehört. Wählt man die Kombination: 12 Rhombendodekaederflächen + 2 parallele Würfelflächen, so liefert dies eine tetragonale Form, wie dies dem gewöhnlichen Zinn entspricht.

Es wird ganz von der Phasendifferenz der einzelnen Elektronen abhängen, ob statt der tetragonalen eine rhombische Symmetrie entsteht.

Fünfzehn Elektronenbahnen folgen am einfachsten der Kombination 12 + 3, wobei die 3 Elektronenbahnen nach 3 in einer Ecke zusammenstoßenden Würfelebenen angeordnet sein können, was eine ausgesprochen trigonale Symmetrie gibt,

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

wie sie tatsächlich dem *As* und *Sb* entspricht, deren positive 5-Wertigkeit (negativ 3-wertig) übrigens auf den merkwürdig stabilen 10-Typus zurückführt, der durch *Ni* und *Pd* repräsentiert wird.[1] Andrerseits ist die Aufnahme von 3 weiteren Elektronen (negativ 3-wertig) nach den restlichen Würfelflächen sehr verständlich.

Denkt man sich die 3 Würfelbahnen zentral als Großkreise geführt, so gäbe dies eine tesserale Anordnung, die allerdings nicht wahrscheinlich ist. Bei *As* ist eine tesserale Modifikation bekannt.

Bei sechzehn Elektronen würde man die Anordnung $12 + 4$ erwarten, die entweder tesseral oder mindestens tetragonal sein könnte, wenn man 4 Bahnebenen in 4 Würfelflächen legt. Sowohl bei *Se* wie auch bei *Te* ist aber das trigonale System angegeben. Sollte man an die Kombination: $12 + 3$ Würfelebenen $+ 1$ der besetzten Würfelecke gegenüberliegende Oktaederebene denken? Das wäre allerdings eine polar-trigonale Anordnung.

Noch weniger verständlich liegen die Bedingungen bei der Siebzehner-Schale. Sowohl für *Br* wie für *J* (für letzteres sicher) wird rhombische Symmetrie angegeben. Die Kombination $12 + 5$ Würfelebenen führt zu tetragonaler Anordnung. Allerdings wäre nicht ausgeschlossen, daß durch eine entsprechende Ausgangslage der schwingenden Elektronen eine Herabsetzung der Symmetrie der Wirtelatome zustande kommt.

Die Achtzehner-Schale ist wieder ein ausgesprochener Edelgastypus für *Kr* und *X*.

In der fünften Periode gehen nun die symmetrischen Verteilungen der Elektronen weiter bis auf 32, also $24 + 8$ nach der früheren Auseinandersetzung (p. 99).

Bemerkenswert ist, daß bis auf *Bi* nur tesserale Hauptmodifikationen bekannt sind, demnach die äußerste Schale offenkundig nur mehr sehr geringen oder gar keinen Einfluß auf die Symmetrie des Atoms nimmt.

Bekannt sind: das tesserale *W* mit $20 = 12 + 8$ Elektronen, das tesserale *Os* mit $22 = 12 + 6 + 4$, das tesserale *Ir* mit $23 = 12 + 8 + 3$ und *Pd* mit 24 Elektronen. *Os*, *Ir*, *Pd* haben auch trigonale Modifikationen, die sich ganz gut als entartete tesserale Formen deuten lassen.

---

[1] Auch bei *Sn* (p. 109) liefert die positive 4-Wertigkeit (neg. 4-wertig) die Möglichkeit, 4 Elektronen abzuspalten, was wiederum zum *Ni*-Typus führt, der eine Art Nebentypus der Edelgasformen vorzustellen scheint.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Die 25 Elektronenbahnen des *Au* sind wieder ziemlich unverständlich, wenn man bedenkt, daß *Au* nur in tesseraler Modifikation bekannt ist und auch ziemlich leicht krystallisiert. *Au* ist positiv 1-wertig, was auf die Grundanlage $24+1$ hinzudeuten scheint.[1] Das würde, ähnlich wie bei *Cu* und *Ag* $[(6+4)+1]$ mit einem Wirtelbau des Atoms vereinbar sein und das Gitter müßte wieder nach den Prinzipien von Schönflies aus solchen Wirtelatomen aufgebaut werden.

Nach ähnlicher Überlegung müßte dem *Hg* die Anordnung $24+2=26$ zugeschrieben werden, was zu einem tetragonalen, also wirteligen Bau führt. Auch hier wäre das Gitter wie bei *Au* aus Wirtelatomen aufbaubar (leichte Legierung mit *Au*!, Amalgam).

Das *Pb* mit $28=24+4$ Elektronenbahnen entspricht genau der tatsächlichen tesseralen Symmetrie. Die seinerzeit behauptete Allotropie ist nach Cohen, Inouye (6) nicht vorhanden.

Dagegen ist die ausgesprochen trigonale Symmetrie des *Bi* mit 29 Elektronen nicht ohne weiteres erklärlich, besonders nicht die große chemische Ähnlichkeit mit *As* und *Sb*. Es läßt sich mit $24+5$ (Oktaederflächen) ganz gut eine trigonale Anordnung bauen, die auch chemisch negativ 3-wertigen Charakter hat, doch ist damit keine Annäherung oder Analogie zu dem Verhalten von *As* und *Sb* zu erreichen.

In der nachstehenden Übersicht der bisherigen Ergebnisse ist zu erkennen, daß ein faßbarer Zusammenhang zwischen Atomsymmetrie und Krystallform in der Tat bestehen und bei den Elementen auch deutlich zum Ausdruck kommen muß. Von den 43 krystallographisch bekannten Elementen bestätigen 23, also mehr als die Hälfte, ohne Zwang diese Anschauung. Bei 4 Elementen läßt sich unter Vorbehalt noch eine passende Elektronenanordnung angeben, für 16 Elemente, also etwas mehr als ein Drittel der bekannten Formen, ist dagegen ohne stark hypothetischen Einschlag

[1] *Cu*, *Ag*, *Au* und *Al* krystallisieren tesseral mit flächenzentrierten Würfelgittern (5, 7, 18). Dabei besteht aber nur volle Mischbarkeit zwischen *Cu* und *Au* wie auch *Au* und *Ag*, nicht aber zwischen *Au* und *Al*, was bei der bis ins Detail übereinstimmenden Gitterkonstruktion ($a=4{\cdot}07\times10^{-8}$ *cm* in beiden Fällen) ganz unverständlich wäre, wenn nicht der Atombau selbst hier mitspielte. *Al* kann mit einem Kugelatom gedeutet werden, *Cu*, *Ag* und *Au* scheinen besser als Wirtelatome erfaßbar. Dieser Unterschied muß unbedingt in der Mischbarkeit zum Ausdruck kommen.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Tabelle der bisherigen Ergebnisse bezüglich des Atombaues.

Elektronenzahl der äußeren Schale	Übereinstimmung zwischen angenommener Elektronenverteilung und wahrer Krystallsymmetrie			Keine Krystallform bekannt
	Gut	Zweifelhaft	Schlecht oder gar nicht	
1	*Na, K*	—	—	*Li, Rb, Cs*
2	*Be, Mg, Ca*	—	—	*Sr, Ba, Ra*
3	—	—	*Al*	*B, Sc, Y, La*
4	*C, Si, Ti, Th*	—	—	*Zr, Ce*
5	—	—	*P, V*	*N, Nb, Bv, Pr*
6	*Cr, U*	—	*S*	*O, Mo, Nd*
7	—	—	—	*F, Cl, Mn*, N 43, N 61
8	*Fe, Ru*	—	—	*Ne, Ar, Sm*
9	—	—	*Co, Rh*	*Eu*
10	*Ni, Pd*	—	—	*Gd*
11	—	—	*Cu, Ag*	*Tb*
12	*Zn, Cd*	—	—	*Dy*
13	*Ga*	—	*In*	*Ho*
14	*Ge*	*Sn*	—	*Er*
15	—	*As, Sb*	—	*Tu* I
16	—	—	*Se, Te*	*Ad*
17	—	—	*Br, J*	*Cp*
18	—	—	—	*Kr, X*
19	—	—	—	*Ta*
20	*W*	—	—	—
21	—	—	—	N 75
22	*Os*	—	—	—
23	—	*Ir*	—	—
24	*Pt*	—	—	—
25	—	—	*Au*	—
26	—	—	*Hg*	—
27	—	—	—	*Tl*
28	*Pb*	—	—	—
29	—	—	*Bi*	—
30	—	—	—	*Po*
31	—	—	—	N 85
32	—	—	—	*Em*
Summe	23	4	16	(49)

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

derzeit noch keine befriedigende Lösung der Frage um den Zusammenhang von Atom- und Krystallbau gelungen.

Eine Überprüfung der Liste läßt erkennen, wie viele offene Fragen noch vorliegen, für wie viele Elemente vor allem, von den Edelgasen abgesehen, noch nicht einmal die Krystallgestalt bekannt ist. Die röntgenologische Durchforschung der Materie, und hier vor allem die Methode von Debye-Scherrer, ist ganz besonders geeignet, auch im Falle sehr ungünstiger Krystallisation, wenn nur überhaupt ein krystallines Pulver vorliegt, das Krystallsystem gleichzeitig mit der Struktur aufzudecken. Ist auch die mathematische Auswertung der Debye-Resultate besonders bei nicht-tesseralen Körpern sehr schwierig und umständlich, so ist doch bei den Elementen der gewaltige Vorteil nicht zu unterschätzen, daß nur einerlei Art von Atomen für die Lösung des Strukturproblems zu berücksichtigen ist.

Jedenfalls ist heute schon klar, daß die geheimnisvolle »Kohäsionskraft« der bisherigen Krystallphysik und Krystallchemie restlos durch elektrische, rechnerisch erfaßbare Kräfte ersetzt werden muß [vgl. Born (5)] und daß physikalische und chemische Überlegungen übereinstimmend mit den Forderungen und Erfahrungen der Krystallographie zu einer räumlichen Verteilung der nach den chemischen Perioden zu gruppierenden Elektronen führen.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Literatur.

(1) Abegg, Zschr. f. anorg. Ch., *50*, p. 310 (1906).
(2) Behrens, Mikroskop. Gefüge der Metalle u. Legierungen, 1894 (p. 54).
(3) Bohr, Phil. Mag., *26*, p. 857 (1913); *27* (1914), und *30* (1915).
(4) Born und Landé: Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 1918, p. 1048.
— — Verh. d. Deutsch. phys. Ges., *20*, p. 202 (1918).
— Die Naturwissenschaften, Jahrg. 1919, Heft 9.
(5) Bragg, Phil. Mag., *28*, p. 355 (1914).
(6) Cohen, Inouye, Zschr. f. phys. Ch., *74*, p. 202 (1910).
(7) Debye und Scherrer. Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1918, p. 101.
— — Phys. Zschr., *19*, p. 23 u. 474 (1918).
(8) Groth P. v., Chemische Krystallographie (1. Bd., Elemente usw.).
(9) Johnsen A., Fortschr. d. Min., Kryst. u. Petrogr., *5*. Bd., p. 17 (117!), 1916.
(10) Kossel W., Ann. d. Phys., *49*, p. 229 (1916).
— Die Naturwissenschaften. *7*, p. 339 (1919).
(11) Meyer Stef., Physik. Zschr., *19*, p. 179 (1918).
(12) Moissan, Compt. rend., *127*, p. 585 (1918).
(13) Niggli, Geometrische Krystallographie d. Diskontinuums, 2. Bd., Berlin, Bornträger, 1917—1919.
(14) Rinne, Zentralbl. f. Min. etc., 1919, 161.
(15) Scherrer, Physik. Zschr., *19*, p. 23 (1918).
(16) Schönflies, Krystallsysteme u. Krystallstruktur, Leipzig, Teubner, 1891.
(17) Stock, Ber. d. chem. Ges., *41*, p. 250, 764 (1908).
(18) Vegard, Phil. Mag., *31*, p. 83 (1916); *32*, p. 65 (1916).
(19) Voigt W., Physik. Zschr., *19*, p. 237 (1918).